



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012131724/02, 24.07.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.07.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 24.07.2012

(45) Опубликовано: 27.01.2014 Бюл. № 3

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2165468 C1, 20.04.2001. RU 2267544 C1, 10.01.2006. US 4394354 A, 19.07.1983. EP 0630418 A1, 31.03.1999. US 5073354 A, 17.12.1991. DE 2656233 B, 29.12.1977. US 4396585 A, 02.08.1983.

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,
центр интеллектуальной собственности, Т.В.
Маркс

(72) Автор(ы):

Лобанов Владимир Геннадьевич (RU),
Маковская Ольга Юрьевна (RU),
Мельников Константин Евгеньевич (RU),
Кузас Евгений Александрович (RU),
Скороходов Владимир Иванович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина"
(RU)

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлургии благородных металлов, в частности к извлечению благородных металлов из растворов. Способ извлечения благородных металлов из растворов включает контактирование раствора с сорбентом, нанесенным на носитель с развитой поверхностью. В качестве сорбента используют ксантогенат неблагородного металла, нанесенный на носитель. В качестве носителя используют фильтрующий гибкий

листовой материал. При этом фильтрующий гибкий листовой материал с нанесенным сорбентом сворачивают в рулон, который помещают в сорбционную колонну и контактирование ведут путем пропускания исходного раствора через рулон. Техническим результатом является повышение селективности извлечения и содержания благородных металлов в продукте при использовании доступных реагентов и материалов. 1 з.п. ф-лы, 1 табл., 1 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 505 614** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

C22B 11/00 (2006.01)

C22B 3/24 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2012131724/02, 24.07.2012**

(24) Effective date for property rights:
24.07.2012

Priority:

(22) Date of filing: **24.07.2012**

(45) Date of publication: **27.01.2014 Bull. 3**

Mail address:

**620002, g.Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU,
tsentr intellektual'noj sobstvennosti, T.V. Marks**

(72) Inventor(s):

**Lobanov Vladimir Gennad'evich (RU),
Makovskaja Ol'ga Jur'evna (RU),
Mel'nikov Konstantin Evgen'evich (RU),
Kuzas Evgenij Aleksandrovich (RU),
Skorokhodov Vladimir Ivanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovaniya "Ural'skij
federal'nyj universitet imeni pervogo Prezidenta
Rossii B.N. El'tsina" (RU)**

(54) EXTRACTION METHOD OF PRECIOUS METALS FROM SOLUTIONS

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: extraction method of precious metals from solutions involves contact of a solution with a sorbent applied onto a carrier with developed surface. Xanthogenate of non-precious metals, which is applied onto the carrier, is used as a sorbent. A filtering flexible plate material is used as a

carrier. Filtering flexible plate material with the applied sorbent is rolled into a coil that is placed into a sorption column and contact is performed by passing initial solution through the coil.

EFFECT: improving selectivity of extraction and content of precious metals in a product by using available reagents and materials.

2 cl, 1 tbl, 1 ex

RU 2 505 614 C1

RU 2 505 614 C1

Изобретение относится к металлургии благородных металлов и, в частности, к способам их извлечения, концентрирования и может быть использовано при переработке бедных технологических растворов, содержащих золото, серебро и металлы платиновой группы при высоком содержании неблагородных металлов.

Известны способы извлечения благородных металлов из растворов электролизом, цементацией и осаждением в виде труднорастворимых соединений. Все перечисленные способы применимы лишь в определенных условиях, органичиваемых концентрациями извлекаемых металлов и кислотно-солевым фоном. При невысоких концентрациях извлекаемого металла данные способы не обеспечивают требуемого извлечения или селективности и, как правило, сопряжены с большим расходом реагентов или электроэнергии. В частности, при извлечении золота из цианистых растворов используют цементацию металлическим цинком (Ш Масленицкий И.Н., Чугаев Л.Г. Металлургия благородных металлов. - М.: Металлургия, 1987. - 366 с.).

Известны способы селективного извлечения металлов из растворов сорбцией, заключающиеся в контактировании перерабатываемых растворов с синтетическим или минеральным сорбентом. Основным преимуществом сорбции является простота реализации способа, сочетающаяся с высокой степенью извлечения. Для повышения емкости, селективности, улучшения других функциональных свойств сорбенты предварительно обрабатывают специальными реагентами (/2/, А.с. СССР №1678873, - 1991; /3/, патент США №4394354, 1983; /4/, патент РФ N 2043968, 1995; /5/, патент РФ 2267544 2006). Основными недостатками известных способов является недостаточная скорость процессов.

Наиболее близким к заявляемому по технической сути является способ извлечения серебра из промывных и сточных вод, включающий нанесение селективно действующего сорбента на пористый носитель с развитой поверхностью, например на активированный уголь с размером частиц 0,5-1,5 мм и контактирование раствора с сорбентом в динамическом режиме (/6/, патент РФ №2165468, 2001). Использование бис-(диметилтиокарбамил) дисульфида в качестве сорбента позволяет извлекать серебро в широком диапазоне концентраций и рН среды из фиксажных растворов черно-белой и цветной фотопленки и других промывных и сточных вод с высокой эффективностью за счет более высокой сорбционной емкости, при этом сокращается время сорбции. Предлагаемый способ извлечения серебра сравнительно прост и может быть использован в производстве в самых широких масштабах.

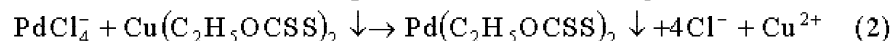
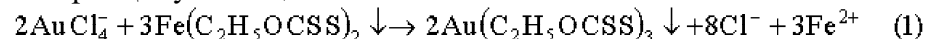
Основными недостатками данного способа, выбранного в качестве прототипа, являются: ограниченность применения, выражающаяся в том, что он не обеспечивает селективности по отношению к благородным металлам при обработке поликомпонентных растворов с высоким содержанием меди, железа, никеля и др.; для достижения приемлемой степени извлечения серебра требуется высокий расход дефицитного сорбента и активированного угля.

Настоящее изобретение направлено на устранение указанных недостатков и направлено на повышение селективности для извлечения благородных металлов из поликомпонентных растворов при использовании дешевых реагентов и вспомогательных материалов.

Указанный технический результат достигается тем, что при извлечении благородных металлов из растворов сорбентом, нанесенным на носитель с развитой поверхностью, в качестве сорбента используют ксантогенат неблагородного металла, при этом сорбент наносят на фильтрующий гибкий листовой материал, фильтрующий материал с нанесенным сорбентом сворачивают рулоном, помещают в сорбционную

колонну с полным заполнением проходного сечения колонны и пропускают исходный раствор через слой рулонного сорбента.

Сущность предлагаемого изобретения состоит в том, что поликомпонентные растворы с высоким содержанием неблагородных металлов приводят в контакт с сорбентом, представляющим собой труднорастворимую соль неблагородного металла с ксантат-ионом. Извлечение обеспечивается протеканием реакции образования менее растворимых соединений благородных металлов с ксантат-ионом по принципу замещения:



Подобный прием используют, в частности, при осаждении сульфидов халькофильных металлов в результате обменной реакции с сульфидом менее халькофильного элемента (/7/, Процессы и аппараты цветной металлургии: учебник для вузов/С.С.Набойченко, Екатеринбург: 2005):



Особенностью предлагаемого способа является использование ксантогенат-иона, соединения благородных металлов с которым более прочные, чем с катионами основных компонентов перерабатываемых растворов - железа, меди, никеля, цинка. Произведения активности L_0 ксантогенатов некоторых металлов MeX приведены в таблице:

MeX	PdX_2	AuX	AgX	CuX	PbX_2	NiX_2	FeX_2
L_0	$3 \cdot 10^{-43}$	$6,8 \cdot 10^{-30}$	$6,5 \cdot 10^{-21}$	$5,6 \cdot 10^{-20}$	$1,8 \cdot 10^{-17}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$	10^{-8}

Известно, что растворимость сульфидов цветных металлов и благородных столь существенно не отличается 111. Таким образом, именно ксантогенат позволяет использовать принцип замещения для селективного извлечения благородных металлов по реакциям 1 и 2.

В качестве селективного осадителя по реакции замещения целесообразно использовать ксантогенат такого металла, произведение растворимости которого наиболее близко к этому показателю для благородных металлов. Из этих соображений выбран ксантогенат меди. При попытке использовать для осаждения ксантогенат другого металла, например железа, в осадок наряду с благородными металлами переходит медь и селективности не достигается. При невысоком содержании меди в исходном растворе целесообразно использовать ксантогенат железа.

Специфическим свойством осадков ксантогенатов большинства металлов является их плотная желеобразная структура. Диффузия осаждаемых металлов внутрь образовавшихся структур и обратная диффузия освобождающихся по реакциям 1 и 2 катионов неблагородных металлов затруднена; процесс получает развитие только в поверхностном слое. С этой точки зрения целесообразно формирование системы, в которой тонкий слой исходного осаждающего ксантогената (далее сорбента) нанесен на пористую гидропроницаемую основу.

Сравнительные опыты показали, что этим условиям, а также доступности и технологической простоты, в максимальной степени соответствуют листовые фильтровальные материалы, например фильтроткань или фильтровальная бумага. С учетом однократного использования осаждающей системы и последующей переработки осадка использование фильтровальной бумаги предпочтительнее.

Для обеспечения и сохранения фильтрующей способности системы по ходу обработки растворов, для обеспечения компактности реактора и равнодоступности сорбента во всем его объеме фильтровальный материал с нанесенным слоем осаждающего ксантогената формируют (сворачивают) в виде рулона. Рулон помещают в реактор (сорбционную колонну) соосно, причем рулон должен полностью перекрывать проходное сечение колонны и проскок раствора без контакта с осаждающей системой исключен. Отмеченные особенности обуславливают прохождение раствора в колонне вдоль пористой фильтрующей основы и контактирование этого раствора с сорбентом по всей длине и площади.

Для повышения содержания благородных металлов в конечном продукте и полноты использования сорбента толщина его слоя на фильтрующей основе не должна превышать некоторую оптимальную величину. Если толщина осаждающего ксантогената будет чрезмерно мала, то большая часть объема реактора будет заполнена фильтрующим материалом, в целом его объем будет работать неэффективно. При достаточно высокой скорости процесса на начальном этапе сорбент быстро истощается, а конечный продукт состоит в основном из фильтровальной бумаги, содержание благородных металлов невысокое. Опыты показали, что оптимальная толщина слоя ксантогената меди на фильтровальной бумаге составляет 1-3 мм.

Реализация рассмотренного способа представлена в следующих примерах.

Маточный раствор от переработки электронного лома после осаждения основной массы благородных металлов известными методами содержал, г/л: Cu - 47; Fe - 18; Ni - 5,3; Zn - 7,5; Au - 0,005; Ag - 0,075; Pt - 0,003; Pd - 48. Нейтрализацией кислотного фона содой pH раствора довели до 1,4.

Из слабокислого модельного раствора CuSO_4 с концентрацией 20 г/л приливанием раствора бутилового ксантогената натрия (20 г/л) синтезировали осадок ксантогената меди $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCSS})_2$. Жидкую фазу декантацией отделили от осадка. Осадок промыли водой и во влажном состоянии наносили на листы фильтровальной бумаги слоем различной толщины. Полученный сэндвич сворачивали в рулон диаметром 12-14 мм, рулон вводили в стеклянную трубку внутренним диаметром 15 мм. Высота колонки, заполненной осадителем, составляла 50 см. После заполнения трубки водой или исследуемым раствором рулон разбухал и заполнял трубку по всему сечению так, что каналов для свободного прохождения рабочего раствора не оставалось.

С помощью перистальтического насоса с одинаковой во всех опытах скоростью 50 мл/мин через подготовленную лабораторную осадительную колонну снизу вверх пропускали исследуемый раствор указанного выше состава. Объем пропускаемого раствора во всех опытах составлял 3 л. Для каждого опыта готовили свежую осадительную систему. После пропуска указанного объема раствора содержимое колонки извлекали, промывали водой, сушили, озоляли в муфельной печи при температуре 500°C, осадок растворяли в царской водке. В полученном растворе, а также в растворе, прошедшем через колонку методом атомной адсорбции определяли содержание благородных металлов. По полученным результатам рассчитывали степень извлечения и содержание благородных металлов в продукте озоления. Для сравнения провели опыт по способу прототипа, в котором на гранулированный уголь марки БАУ крупностью (-2+1) мм нанесли 10-15 массовых процентов бис-(диметилтиокарбамил) дисульфида. Модифицированный таким образом уголь загрузили в колонку в объеме, соизмеримом с вышеуказанными условиями. Результаты опытов приведены в таблице.

№ опыта	Толщина слоя ксантогената меди, мм	Степень извлечения, %			Содержание в продукте, %			
		Au	Ag	Pd	Au	Ag	Pd	Cu
1	0,5	27	18	38	0,015	3,7	3,4	56
2	1	33	54	79	0,03	5,4	5,6	42
3	1,5	42	77	84	0,10	6,9	15,4	44
4	2	47	85	92	0,17	7,0	19,6	39
5	3	47	92	97	0,15	5,7	20,1	48
6	5	45	90	95	0,09	2,5	17,4	52
7	прототип	29	59	75	0,02	1,9	3,8	63

Основным компонентом прокаленного осадка является оксид меди. Содержание других неблагородных металлов в продукте не превышало 10% в сумме.

Сопоставительный анализ известных технических решений, в т.ч. способа, выбранного в качестве прототипа, и предполагаемого изобретения позволяет сделать вывод, что именно совокупность заявленных признаков обеспечивает достижение усматриваемого технического результата. Реализация предложенного технического решения дает возможность повысить селективность осаждения и содержание благородных металлов в продукте. Использование доступных реагентов и материалов позволяет улучшить экономические показатели.

Формула изобретения

1. Способ извлечения благородных металлов из растворов, включающий контактирование раствора с сорбентом, нанесенным на носитель с развитой поверхностью, отличающийся тем, что в качестве сорбента используют ксантогенат неблагородного металла, нанесенный на носитель в виде фильтрующего гибкого листового материала, при этом фильтрующий гибкий листовый материал с нанесенным сорбентом сворачивают в рулон, помещают в сорбционную колонну, а контактирование ведут путем пропускания исходного раствора через рулон.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве сорбента используют ксантогенат меди, а в качестве материала носителя сорбента используют фильтровальную бумагу, причем толщина слоя сорбента на носителе составляет 1-3 мм.